

PCT/JP03/11045

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

29.08.03

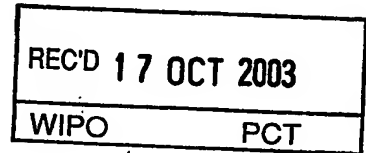
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 7 3 0 2 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 7 3 0 2 7]

出 願 人 旭有機材工業株式会社
Applicant(s):



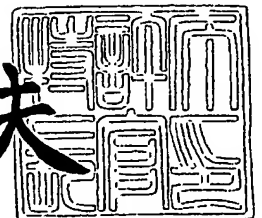
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

2 0 0 3 年 1 0 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 1 0 8 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 14-A-8

【提出日】 平成14年 9月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 8/00

【発明の名称】 メタクレゾールノボラック樹脂の製造方法及びフォトレ
ジスト用メタクレゾールノボラック樹脂

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭
有機材工業株式会社 愛知工場内

【氏名】 稲富 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭
有機材工業株式会社 愛知工場内

【氏名】 竹原 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000117102

【氏名又は名称】 旭有機材工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807698

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メタクレゾールノボラック樹脂の製造方法及びフォトレジスト用メタクレゾールノボラック樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクレゾールとアルデヒド類とを、リン酸類と、反応補助溶媒として非反応性の含酸素有機溶媒と、の存在下で不均一系反応させることを特徴とするメタクレゾールノボラック樹脂の製造方法。

【請求項2】 リン酸類がメタクレゾール100質量部に対し5質量部以上であることを特徴とする請求項1に記載のメタクレゾールノボラック樹脂の製造方法。

【請求項3】 反応補助溶媒が、多価アルコール、多価アルコール系エーテル、ケトン類、1,4-ジオキサンの群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2に記載のメタクレゾールノボラック樹脂の製造方法。

【請求項4】 ゲル濾過クロマトグラフ法により測定した二核体成分が5%未満であり、かつJIS-K6910の環球法により測定した軟化点が150℃以上であることを特徴とするフォトレジスト用メタクレゾールノボラック樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はメタクレゾールノボラック樹脂の製造方法及びフォトレジスト用メタクレゾールノボラック樹脂に関するものである。さらに詳しくは、リン酸類と反応補助溶媒の存在下で反応させるメタクレゾールノボラック樹脂の製造方法と、該製法で得られる二核体成分が少なく高軟化点を有するフォトレジスト用メタクレゾールノボラック樹脂である。

【0002】

【従来の技術】

ポジ型フォトレジストは、アルカリ可溶性のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物等の感光剤から構成されており、LCD、半導体および感光性平版

印刷板等の製造工程において広範囲で用いられている。近年、LCDや半導体の高集積化に伴い、より高精度な微細パターンを形成する必要がある、ポジ型フォトリソグに対して特に耐熱性を向上する要求がますます高くなっている。一般にポジ型フォトリソグのベース樹脂としては、メタクレゾールとパラクレゾール及びホルムアルデヒドを酸触媒の存在下で反応させたメタ・パラクレゾールノボラック樹脂が使用されており、このような性能向上のために種々の改良がなされてきたが、メタ・パラクレゾールノボラック樹脂では軟化点の向上には限界があり、まだ十分なものが得られていないのが現状である。

【0003】

一方、LCDの製造においては、特に現像液処理後のポストバーク工程で、ポジ型フォトリソグ中の二核体の昇華物が引き起こすラインの汚染と製品の歩留り低下が問題となっている。そこで、このような問題を克服するために、メタ・パラクレゾールノボラック樹脂中の二核体成分の低減が強く望まれており、種々の改良が試みられている。

【0004】

メタ・パラクレゾールノボラック樹脂において二核体成分を低減する方法としては、特開平2-60915号公報などで既に知られている分別法がある。しかしながら、これらの手法をメタ・パラクレゾールノボラック樹脂に対して用いると、確かに二核体成分を除去することが可能であるが、工程が複雑であり、しかも収率が低下するという問題点があった。その他にも水蒸気蒸留法あるいは薄膜蒸留法などが知られているが同様の問題があり、低コストで効率良くクレゾールノボラック樹脂の二核体成分を低減する方法が求められてきた。

【0005】

こうしたことから、二核体成分が少なく高軟化点を有するフォトリソグ用クレゾールノボラック樹脂が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、フォトリソグ用ノボラック樹脂において二核体成分が少なく、高軟化点を有するメタクレゾールノボラック樹脂とその製造方法を提供する

ものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を克服するために鋭意研究した結果、リン酸類及び特定の有機溶媒の存在下に、不均一系でメタクレゾールとアルデヒド類とを縮合反応させることにより、二核体成分が少なく、高軟化点を有するノボラック樹脂を高収率で製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、メタクレゾールとアルデヒド類とを、リン酸類と、反応補助溶媒として非反応性の含酸素有機溶媒と、の存在下で不均一系反応させることを特徴とするメタクレゾールノボラック樹脂の製造方法である。

【0009】

またその他の本発明としては、ゲル濾過クロマトグラフ法により測定した二核体成分が5%未満であり、かつJIS-K6910に準拠した環球法により測定した軟化点が150℃以上であることを特徴とするフォトレジスト用メタクレゾールノボラック樹脂である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明において、反応原料として用いるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、サリチルアルデヒド等が挙げられ、いずれも上記の例示に限定はされず、またそれぞれ、単独で又は2種類以上を併用してもよい。

【0011】

メタクレゾールとアルデヒド類との配合比（アルデヒド類／メタクレゾール）は、モル基準で、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8～3.0で、さらに好ましくは0.9～1.0である。配合比が0.7未満では、二核体成分の含有量を5%未満に抑えることが難しい傾向にあり、逆に3.0を超えると未反応のアルデヒド類が増加するだけという傾向になる。

【0012】

また、反応触媒として用いられるリン酸類は、メタクレゾールとホルムアルデヒドとの相分離反応（不均一系反応）の場を形成する重要な役割を果すものであり、このようなリン酸類の例としては、例えばメタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸等のポリリン酸、無水リン酸及びこれらの混合物などが挙げられるが、低コストで入手し易いオルトリン酸水溶液、例えば75質量%リン酸、89質量%リン酸等が一般的に用いられる。

【0013】

かかるリン酸類の配合量は、一般的にはメタクレゾール100質量部に対して5質量部以上が好ましく、また、その上限量は特に制限されるものではないが、反応容積効率、安全性、相分離効果などを勘案すると、好ましくは20～100質量部、より好ましくは50～100質量部である。配合量が5質量部未満では、高分子量成分の生成が促進される一方で、低核体成分、とりわけ二核体成分が低減しない傾向がある。

【0014】

また、反応補助溶媒は、相分離反応の促進及び低核体成分の低減に極めて重要な役割を果す、非反応性の含酸素有機溶媒である。好ましい具体例としては、多価アルコール、例えば1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール等のブタンジオール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類、グリセリン；多価アルコール系エーテル、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテル類、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルブチルケトン、メチルプロピルケトン等のケトン類、1, 4-ジオキサンなどが挙げられる。これらの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコール

モノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルエチルケトン、1, 4-ジオキサンなどが特に好ましい。

【0015】

前記反応補助溶媒は、上記の例示に限定されず、上記の特質を有しかつ反応時に液体を呈するものであれば固体でも使用することができるし、またそれぞれを単独で又は2種類以上を併用してもよい。反応補助溶媒の配合量としては、メタクレゾール100質量部に対して20～1000質量部が好ましく、より好ましくは50～500質量部である。配合量が20質量部未満では溶媒添加効果が認められない傾向にあり、また1000質量部を超えると反応速度及び容積効率の点から生産性の低下は免れにくい傾向にある。さらに、反応補助溶媒は一括して仕込む方法あるいは反応の進行と共に分割して加えていく方法など、目的に適した方法を採用してよい。

【0016】

本発明に関わるメタクレゾールノボラック樹脂（以下、MCN樹脂という）は好ましくは以下のように製造される。まず上述したメタクレゾールとアルデヒド類とを、リン酸類及び反応補助溶媒の存在下に攪拌混合しながら相分離反応を進めて縮合物を合成する。この際、相分離効果の観点から、反応を始める前にあらかじめ系内の水分量を30質量%以下、好ましくは20質量%以下にしておくことが好ましい。反応終了後は、非水溶性有機溶媒（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）を添加混合して縮合物を溶解したのち、静置して有機層（非水溶性有機溶媒、縮合物を含む）と水層（反応補助溶媒、リン酸類を含む）に分離させる。次に、水層は系外に除去した後、リン酸類及び反応補助溶媒を回収し、一方、有機層は湯水洗及び／又は中和した後、減圧蒸留により非水溶性有機溶媒を除去すればMCN樹脂を得ることができる。

【0017】

また、メタクレゾールとアルデヒド類との反応温度としては、反応効率及び相分離効果の観点から、一般に70℃以上の温度が採用されるが、好ましくは80℃以上であり、より好ましくは還流温度である。反応時間は、反応温度、リン酸

類の配合量、反応系の含水量、生成物の縮合状況などを考慮しながら決定されるが一般的には1～30時間程度である。

【0018】

本発明により得られるMCN樹脂はメタクレゾールを原料に用いる事によりアルカリ現像液への溶解性を低下させることなく高分子量化させることができ、その結果、150℃以上、好ましくは170℃以上という高軟化点も付与される。さらに本発明の製法を採用する事により低核体成分の反応効率を著しく向上させることが可能となり、その結果、最終生成物中の二核体成分を5%未満、好ましくは2%未満と大幅に低減する。したがって、本発明によれば、フォトレジスト用として有用な、高軟化点で二核体含有量の少ないMCN樹脂を高収率で製造することができる。

【0019】

軟化点が150℃未満では、フォトレジストに用いた場合に耐熱性が充分ではなく、好ましくない。また、二核体成分が5%以上では、作業環境の問題をはじめとする二核体成分に起因する諸問題を解決することができず好ましくない。

【0020】

[作用]

本発明方法によって、従来製法より二核体成分が少なく、高軟化点を示すMCN樹脂が高収率で得られる理由は、必ずしも明確ではないが次のように推察される。有機相（主にメタクレゾール）と水相（主にリン酸類、アルデヒド類及び反応補助溶媒）との相分離反応において、反応補助溶媒の溶解助長作用により水相に溶解したメタクレゾール及びその低核体成分は、多量のリン酸類の触媒作用のもとアルデヒド類と速やかに反応するため低核体成分から優先的に低減しながら徐々に高分子量化が進行するものと思われる。その結果、低核体成分とりわけ二核体成分の少ないMCN樹脂を高収率で得ることができるものと推察される。

【0021】

【実施例】

本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、得られたノボラック樹脂の特性は下記の

試験法により測定した。

【0022】

(1) 重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n)

東ソー株式会社製ゲル濾過クロマトグラフ 8020 シリーズビルドアップシステム (カラム: G2000H_{XL} + G4000H_{XL}、検出器: UV254nm、キャリアー: テトラヒドロフラン 1ml/min、カラム温度 38℃) の測定により、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) を求めた。

【0023】

(2) 低核体成分の含有量 (%)

分子量分布の全面積に対する一核体成分および二核体成分の面積を百分率で表示する面積法によって測定し含有量とした。

【0024】

(3) 軟化点 (℃)

JIS-K6910 に記載された環球法に準拠し、株式会社メイテック製 環球式自動軟化点測定装置 ASP-MGK2 を使用して測定した。

【0025】

(4) アルカリ溶解速度 ($\text{\AA}/s$)

ノボラック樹脂をエチルセロソルブアセテートに溶解させた後、その溶液をシリコンウエハーに回転塗布機を用いて塗布、プリベークし、膜厚約 15000 \AA のノボラック樹脂膜を形成した。これを 23℃ のアルカリ現像液 (2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) に浸漬させ、塗膜のなくなる時間を測定し、1 秒当りに溶解される膜厚 ($\text{\AA}/s$) を求めてこれをアルカリ溶解速度とした。

【0026】

<実施例 1>

温度計、攪拌装置、還流冷却器を備えた反応容器内に、メタクレゾール (mC) を 100.0 g、37 質量% ホルマリン (F) を 71.3 g ($F/mC = 0.95$)、89 質量% リン酸を 60.0 g (60 質量%/mC)、エチレングリコ

ールモノブチルエーテル 100 g (100 質量% / mC) を仕込んだ後、攪拌混合により形成される白濁状態 (二相混合物) のもとで、徐々に還流温度まで昇温し、さらに同温度で 8 時間縮合反応を行ってから反応を停止した。

【0027】

次いで攪拌混合しながらメチルイソブチルケトンを追加して縮合物を溶解させた後、攪拌を停止して内容物を分液フラスコ内に移して静置し、メチルイソブチルケトン溶液相 (上相) とリン酸水溶液相 (下相) に分離させた。次いで、リン酸水溶液相を除去し、メチルイソブチルケトン溶液を数回水洗してリン酸を除去した後、再び内容物を反応容器内に戻し、減圧蒸留によりメチルイソブチルケトンを完全に除去して MCN 樹脂 108 g (収率 108 % / mC) を得た。なお、MCN 樹脂の収率はメタクレゾールの仕込み量 (質量基準) に対する百分率で表示した。

【0028】

得られた MCN 樹脂については冒頭記述の試験法により、各特性を測定した。それらの結果を表 1 に示す。

【0029】

<実施例 2 ~ 7>

実施例 1 において各配合成分を表 1 のように変更した以外は、実施例 1 に記載の要領に準じて合成して縮合物及び MCN 樹脂を得た。得られた MCN 樹脂については、前記の試験法に基き同様の測定を行った。それらの結果を表 1 に示す。また、実施例 2, 3 の MCN 樹脂の GPC チャートを、それぞれ図 1、図 2 に示す。

【0030】

<比較例 1>

実施例 1 と同様の反応容器内に、メタクレゾール (mC) を 40.0 g、パラクレゾール (pC) を 60.0 g、37 質量%ホルマリン (F) を 50.3 g ($F/mC = 0.67$)、蔞酸二水和物を 0.3 g (0.3 % / mC) を仕込んだ後、徐々に還流温度まで昇温して同温度で 6 時間縮合反応を行った。次いで常圧脱水、引き続き減圧脱水してメタ・パラ系ノボラック樹脂 79 g (収率 79 % /

C類)を得た。得られたノボラック樹脂については前記の試験法に基き同様の測定を行った。それらの結果を表1に示す。また、ノボラック樹脂のGPCチャートを図3に示す。

【0031】

<比較例2>

実施例1において各配合成分を表1のように変更した以外は、実施例1に記載の要領に準じて合成して縮合物及びMCN樹脂を得た。得られたMCN樹脂については、前記の試験法に基き同様の測定を行った。それらの結果を表1に示す。

【0032】

<比較例3>

実施例1と同様の反応容器内に、メタクレゾール (mC) を100.0 g、37質量%ホルマリン (F) を71.3 g ($F/mC=0.95$)、89質量%リン酸を60.0 g (60%/mC) を仕込んだ後、攪拌混合により形成される白濁状態 (二相混合物) のもとで、徐々に還流温度まで昇温し、さらに同温度で縮合反応を行った。しかしながら、反応開始2時間後には縮合物の粘度が過剰に高くなったため反応を停止した。

【0033】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
縮合条件 (質量基準配合)	マタリゾール	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	40.0	100.0	100.0
	パラリゾール	-	-	-	-	-	-	-	60.0	-	-
	37質量%マリン	71.3	72.8	67.6	71.3	68.3	71.3	71.3	50.3	71.3	71.3
	F/リゾール成分(モル比)	0.95	0.97	0.90	0.95	0.91	0.95	0.95	0.67	0.95	0.95
	89質量%リン酸	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	30.0	5.6	-	1.1	60.0
	炭酸二水和物	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-
	触媒量(%/リゾール成分)	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	26.7	5.0	0.3	1.0	53.4
	添加溶媒種	BG	BG/EG	EG	MC	1,4-Diox	BG	BG	-	BG	-
	添加溶媒量(%/リゾール成分)	100	50/50	100	75	100	100	50	-	50	-
	縮合時間(h)	8	8	8	8	8	8	20	6	20	2
生成物の 特性	重量平均分子量(Mw)	10972	16893	1841	5178	2097	6286	6944	4780	7438	樹脂粘度 が高くなり 過ぎるため 反応途中 で終了
	1核体(%)	0.85	0.19	0.43	0.16	0.44	0.54	0.73	0.96	0.55	
	2核体(%)	2.38	0.67	1.72	0.68	1.18	3.12	4.92	11.03	7.23	
	収率(%/リゾール成分)	108	110	106	106	109	108	107	79	103	
	軟化点(°C)	200以上	200以上	152	184	153	169	164	141	158	
	アルカ溶解速度(A/s)	297	265	6175	1097	5406	970	843	289	801	
	EG=エチレングリコール; BG=エチレングリコール/マタリゾール(マタリゾール7); 1,4-Diox=1,4-ジオキサン。										

【0034】

【発明の効果】

本発明は、以上の説明から明かなように、次のような諸効果を提供することが

できる。

【0035】

(1) 本発明のメタクレゾールノボラック樹脂は、高軟化点を有し、しかも従来のメタ・パラクレゾールノボラック樹脂と同等以上のアルカリ溶解性を有するため、この樹脂をフォトレジストに用いた場合、フォトレジストの耐熱性の向上を図ることができ、LCDや半導体のさらなる高集積化及び高精度化が可能となる。

【0036】

(2) 本発明のメタクレゾールノボラック樹脂は、従来のメタ・パラクレゾールノボラック樹脂に比べて二核体成分が大幅に低減されているため、LCD等の製造工程における生産ラインの汚染を低減することができ、ラインの清掃等に伴う生産性の低下を防止することができる。

【0037】

(3) 反応補助溶媒及び多量のリン酸類を用いる相分離反応を採用することにより、高軟化点を有し二核体成分が少ないメタクレゾールノボラック樹脂を高収率で製造することができるため、生産コストを低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のメタクレゾールノボラック樹脂（実施例2）のGPCチャート図である。

【図2】

本発明のメタクレゾールノボラック樹脂（実施例3）のGPCチャート図である。

【図3】

従来のメタ・パラクレゾールノボラック樹脂（比較例1）のGPCチャート図である。

【符号の説明】

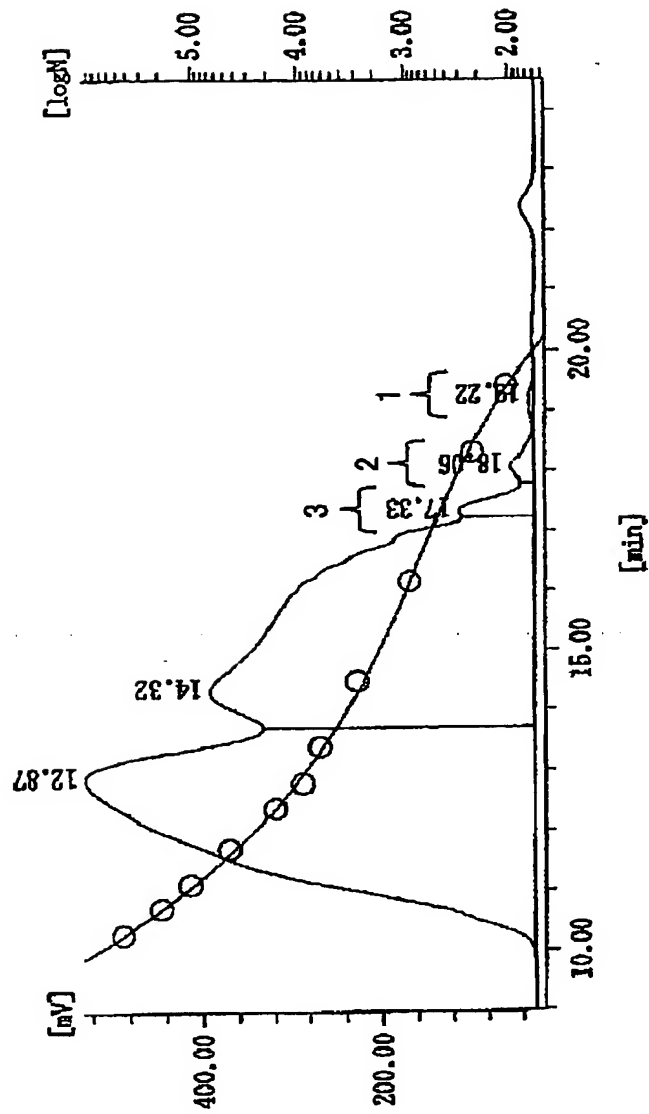
- 1 一核体
- 2 二核体

3 三核体

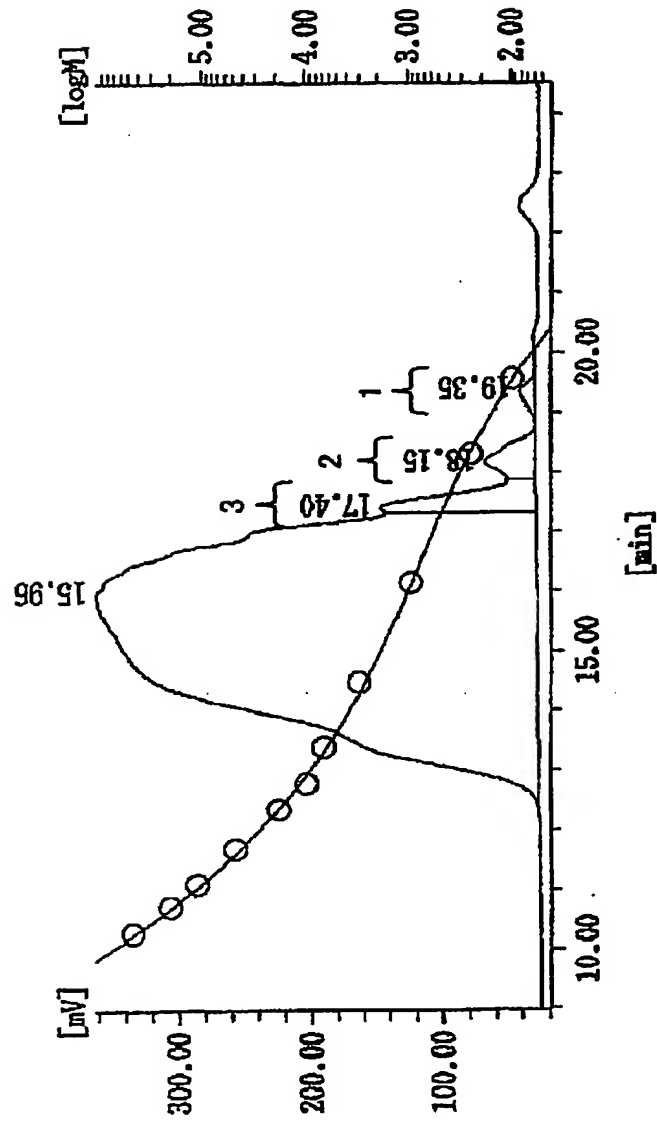
【書類名】

図面

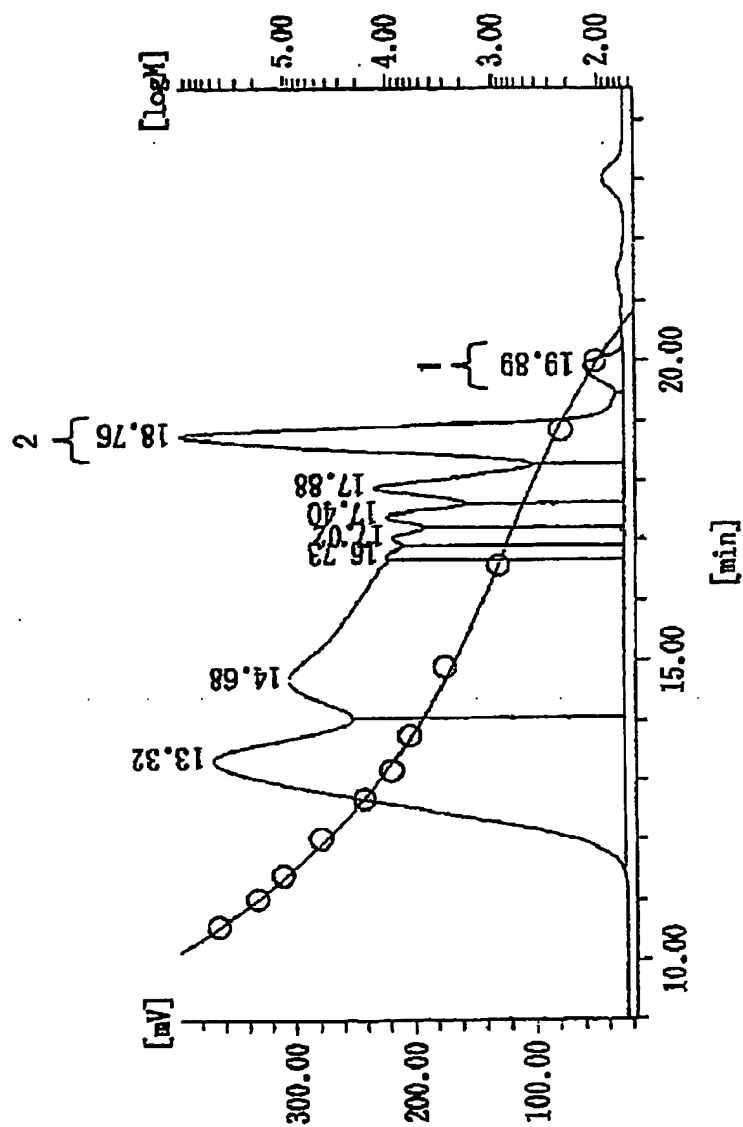
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フォトレジスト用ノボラック樹脂において二核体成分が少なく、高軟化点を有するメタクレゾールノボラック樹脂の製造方法を提供する。

【解決手段】 メタクレゾールとアルデヒド類とを、リン酸類と、反応補助溶媒として非反応性の含酸素有機溶媒と、の存在下で不均一系反応させるメタクレゾールノボラック樹脂の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2002-273027

出願人履歴情報

識別番号

[000117102]

1. 変更年月日

1990年 8月21日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮崎県延岡市中の瀬町2丁目5955番地

氏 名

旭有機材工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.